

＜資料＞メタンガス化効率による各種石炭ガス化プロセスの比較

著者	重野 芳人
雑誌名	東北大学選鉱製錬研究所彙報 = Bulletin of the Research Institute of Mineral Dressing and Metallurgy, Tohoku University
巻	39
号	2
ページ	156-163
発行年	1984-02-29
URL	http://hdl.handle.net/10097/32850

メタンガス化効率による各種石炭ガス化 プロセスの比較

重 野 芳 人*

1. 緒 言

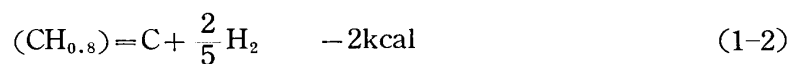
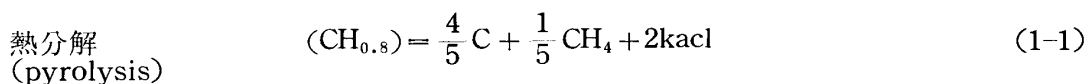
1973年の第1次石油危機を契機とし、石炭の価値が再び見直され始め、石炭利用法の一つとして石炭ガス化の研究が進められている。一般的な石炭ガス化は、たとえば SNG (synthetic or substitute natural gas) や C_1 化学の原料となる合成ガス (CO と H_2) の製造を目的とする。しかしそれ以外に冶金反応とも密接に関係し、新技術である溶融還元法では生成ガスを鉄石の還元使用する¹⁾。

このように石炭ガス化の方法は目的により、また処理する炭種によっても異なる。したがって様々なガス化炉を比べる場合、その経済性を一概に比較はできないが、一般に熱効率**が経済性を比較する基準となる。しかし熱回収率が各プロセス毎に異なるために、その値を求めるのは困難である。したがって生成ガスの潜熱のみに注目し、有効ガス化率*** を使用する場合もある。本稿ではこの特殊な場合として、神谷らの方法²⁾を参考にし、種々のガス化炉が総て CH_4 の生成を目的とした場合を想定し、メタンガスの発生効率 (メタンガス化効率)**** による各プロセスの比較を行なった。したがって合成ガス生成を目的としたガス化炉は、これを CH_4 生成用の炉に転用した時の有効ガス化率を意味する。

2. 石炭ガス化の基礎

2.1 基礎反応

Fig.1 に石炭の構成組織の1つであるビトリニットの平均構造模型を示す³⁾。これからも分るように石炭の主成分は C, H, O である。他の成分として S や N および灰分 (Al_2O_3 や SiO_2) もある。石炭は炭化度の低いものから高いものへ順に褐炭、亜瀝青炭、瀝青炭、無煙炭のように分類される。 H と C の原子比 (H/C) は一般にはこれとは逆の傾向になり、褐炭では $0.9 \sim 1.1$ 、瀝青炭では 0.8 程度の値になる。このように炭種により H/C は異なるが、石炭の構成単位を $(CH_{0.8})$ としてガス化反応の代表的なものを記述すれば以下のようなになる。ここで反応熱は $(-\Delta H_{298}^0)$ である。



*東北大学選鉱製錬研究所

**熱効率 $\equiv \{(\text{生成ガス発熱量} + \text{熱回収率}) / \text{石炭発熱量}\} \times 100$

***有効ガス化率 $\equiv (\text{生成ガスの潜熱} / \text{石炭発熱量}) \times 100$

****メタンガス化効率 $\equiv (\text{メタンガス潜熱} / \text{石炭発熱量}) \times 100$

1) たとえば, Hartwig, J.; Neuschütz, D.; Radke, D.: Stahl u. Eisen, **100** (1980), 535.

2) 神谷佳男, 真田雄三, 富田 彰: 石炭と重質油, (1979), 208, 講談社.

3) 神谷佳男, 真田雄三, 富田 彰: 文献2), 64.

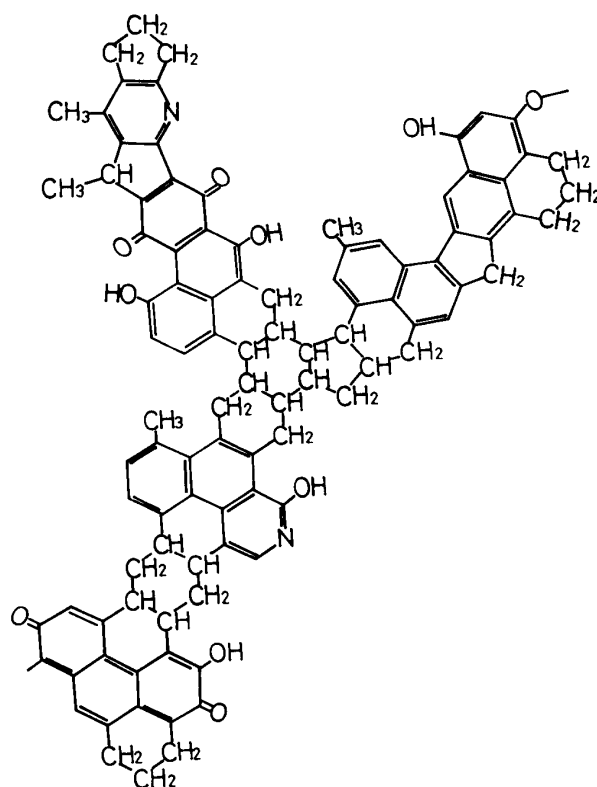
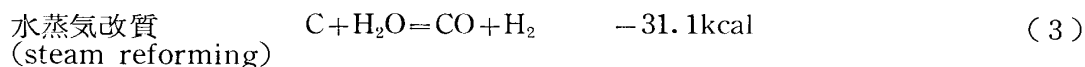
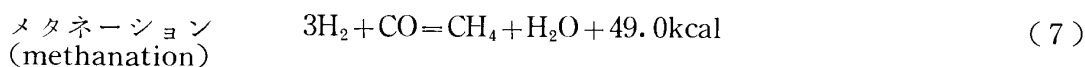
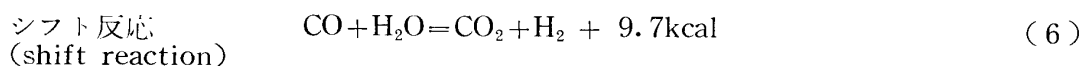
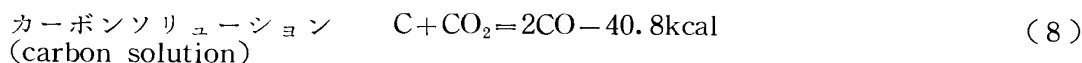


Fig.1 Model structure of a low-rank coal
(vitrinites, 80wt.%C)³⁾.

式(1-1), (1-2)は石炭の熱分解反応の一部を示し, 300~700°Cで反応が進行する⁴⁾. 石炭の種類, 加熱温度などにより, どの反応が優勢かが決まる. この反応により生成する乾留炭(チャー)から式(2)~(4)のいずれかにより CH_4 , CO あるいは CO と H_2 の混合ガスをつくるのが石炭ガス化であり, これに熱分解反応を含める場合もある. 反応の進行に必要な熱は, チャーの一部の部分酸化〔式(4)〕または燃焼〔式(5)〕による反応熱から供給される. また CO と H_2 の混合ガスから CH_4 を製造する場合, 次の式(6)と(7)による.



またチャーと CO_2 の反応として次の反応がある.



4) 吉田 尚, 末次良雄, 唐沢保雄: これからの石炭化学工業, (1977), 12, 技報堂出版.

ただし式(6)~(8)は式(2)~(5)の組合せから導出される。

2.2 ガス化反応の熱力学

石炭のガス化の主反応はチャーのガス化を表わす式(2)~(4)の3つである。このうち式(4)は、熱の供給反応としても用いられる。

式(3)の水蒸気改質は、最も重要な反応であるから、CとH₂Oの反応から生成する最終的な平衡ガス組成を考える。この場合、式(3)が単独に進行するのではなく、式(2), (4)と(5)が併発する。神谷ら⁵⁾によれば、温度と生成ガスモル分率の関係はFig.2に示すようになる。た

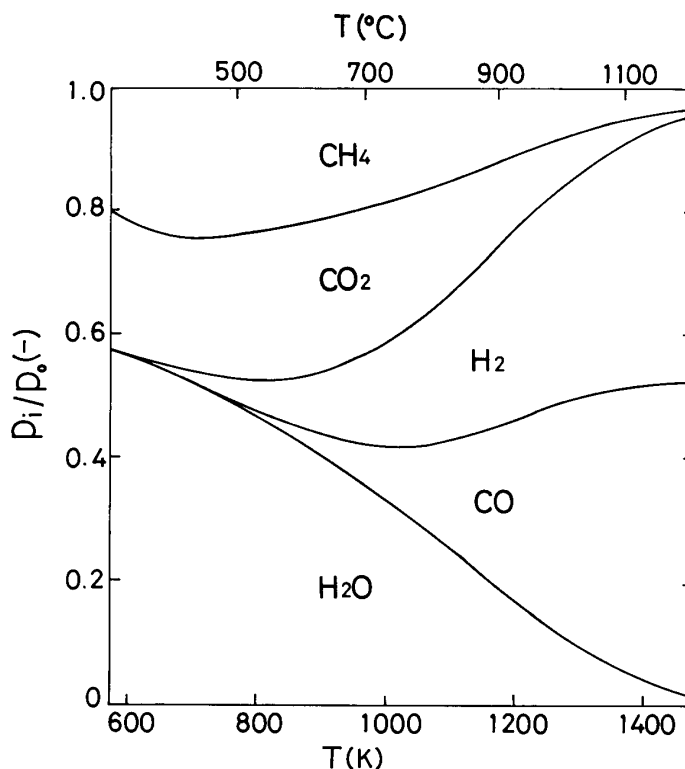


Fig.2 Dependence of equilibrium gas composition on temperature at 70 atm according to the following reactions.

$C + H_2O = CO + H_2$, $CO + H_2O = CO_2 + H_2$, $C + 2H_2 = CH_4$, $C + CO_2 = 2CO$

p : partial pressure of gas i , p : total pressure (after Kamiya et al⁵⁾.)

だし式(4), (5)の平衡定数は非常に大きく、O₂の存在は無視できる。この図から温度が高くなればCH₄およびCO₂の割合が減少し、H₂とCOの割合が増大する。Fig.3は全圧と生成ガスモル分率の関係を示し、40気圧以下では圧力が増大するほどCH₄およびH₂Oの割合は増大し、CO₂, CO, H₂の割合は減少する。

以上平衡論的な考察から次の事が言える。すなわち水蒸気改質により直接CH₄を得ようとする場合、低温、高圧の方向が好ましく、CO, H₂の生成を目的とする場合には高温、低圧の方向が望ましい。また式(2)の水添ガス化を主体とする方法もあり、後の3.2で1例としてHydrane法を示す。平衡論的には低温、高圧の好ましいことは式(2)からも分る。この反応を単独に考えた場合、生成ガスはCH₄のみであるが、H₂の供給に式(3)、熱の供給に式(4), (5)を用いる〔式(20)に対応〕ため、総括の反応は式(2)~(5)を合せた型〔式(22)〕になる。いずれの方法も触媒を使わない場合、低温では反応速度が非常に小さい。

5) 神谷佳男, 真田雄三, 富田 彰: 文献2), 198.

現在世界の石炭ガス化の研究は大別すると、粗ガスの段階で高濃度の CH_4 を製造するために高圧かつ比較的低温で、しかし反応速度向上のために触媒を使用する方向と、高温で反応速度を上げ、 CO と H_2 の混合ガスの回収を目的とする2つの方向がある⁶⁾。前者では安価な触媒の開発と後者では高温で長時間使用できる耐火物の開発が急務となっている。

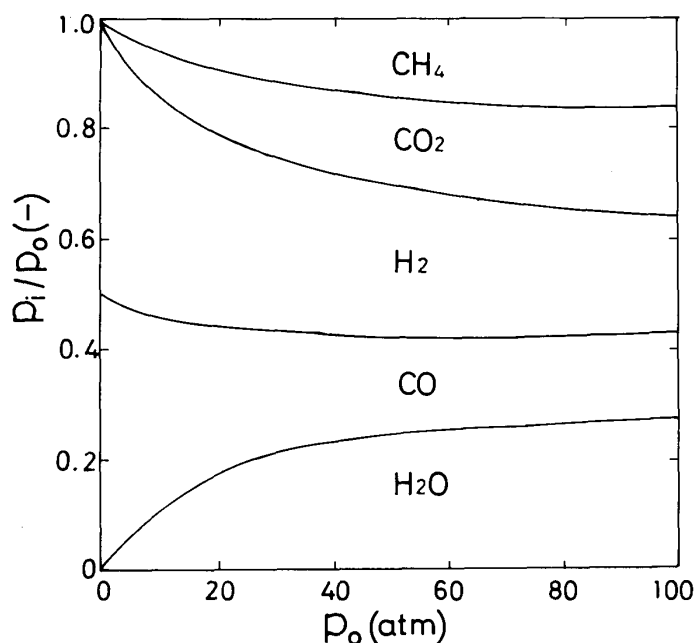


Fig. 3 Dependence of equilibrium gas composition on total pressure at 1100K according to the following reactions.
 $\text{C} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO} + \text{H}_2$, $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$, $\text{C} + 2\text{H}_2 = \text{CH}_4$, $\text{C} + \text{CO}_2 = 2\text{CO}$
 p_i : partial pressure of gas i , p_0 : total pressure (after Kamiya et al.⁵⁾.)

3. ガス化プロセス内の反応およびメタンガス化効率

現在開発中のガス化炉は世界でも数10基にのぼり、また1960年以前に工業化あるいは特殊な地域で現在も稼動しているガス化炉は200基以上にのぼる⁷⁾。これらを反応装置の面から分類した

Table 1 Classification of typical coal gasification processes according to the contacting modes between gasifying agent and coal.

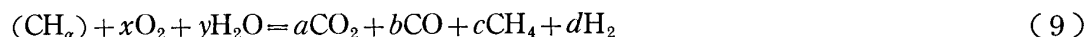
Type	Process
Fixed-bed gasifier	Lurgi
Fluidized-bed gasifiers	Winkler, Hydrane, CO_2 -Acceptor
Entrained flow gasifier	Koppers-Totzek
Molten bath gasifiers	Atgas ⁸⁾ , Otto-Rummel ⁹⁾ , CGS ¹⁰⁾⁻¹²⁾

- 6) Fumich, G.: *Oils and Gases from Coal*, A Symposium of the United Nations Economic Commission for Europe, (1979), 151, Pergamon Press.
7) 山村禮次郎, 石 榮煒: エネルギー変換および新しい燃料の化学, (1976), 174, 学会出版センター.
8) 木村英雄, 藤井修治: 石炭化学と工業, (1977), 374, 三共出版.
9) Rummel, R.: Chem. Ing. Tech., **28** (1956), 25.
10) 田上豊助: 鉄と鋼, **68** (1982), 2405.
11) 紫田 雄, 狩野拓夫: 鉄鋼界, **4** (1982), 2.
12) 田上豊助, 岡村祥三, 末安正信, 福田充一郎, 古城 栄, 岡根幸司: 鉄と鋼, **68** (1982), S76.

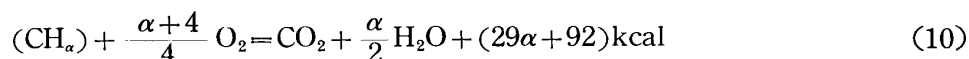
ものを Table 1 に代表例と共に示した。それぞれの炉の持つ特徴や反応操作解析に関する解説書や論文は数多く出版されており¹³⁾¹⁴⁾、本稿ではそれらの詳細については触れない。しかし緒言で述べたようにメタンガス化効率の観点から各プロセスの比較を試みた。

3.1 Lurgi 法, Winkler 法, K-T 法, CGS 法

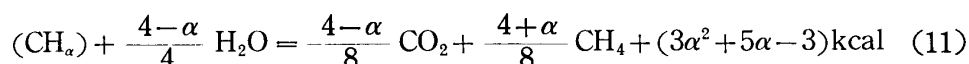
まず石炭を考える場合、H/C は炭種により異なるのでこれを α とおく。簡単化のために O を無視し、石炭の構成単位として (CH_α) を採用すれば、ガス化反応は一般に次の式 (9) で表わされる。



最も生成ガス潜熱の小さなガス化反応は燃焼反応で



逆に最も潜熱の大きいガス化反応は次式である。



式 (11) で発熱量は $\alpha=0.8$ で $-\Delta H_{298}^0=3kcal$ 程度であるから、式 (10) の燃焼熱 $115kcal(\alpha=0.8)$ がほとんど CH_4 の潜熱になっている。この反応は CH_4 の製造には理想的である。しかし 2.2 で述べたチャーの水添ガス化の場合から類推し、式 (11) のみを進行させる場合、反応温度を $400^\circ C$ 以下にする必要があると考えられる。しかし極端に反応が遅いため、適当な触媒が必要であるが、そのような触媒は現在では開発されていない。実際のガス化反応は、式 (10) と (11) の中間にあたる。式 (9) の各係数の決定では、本来操業条件から x, y が求まり、その結果粗ガス組成が決まるので a, b, c, d が決定されるが、ここでは、粗ガス組成のデーターから $a, b,$

Table 2 Typical product gas compositions, exit gas temperature, gas pressure and gasification efficiency.

	Lurgi	Winkler	Koppers-Totzek	CGS	Hydrane	CO ₂ -Acceptor
Raw gas composition (mol %)						
CO ₂	32	16	12	10	—	7
CO	18	45	56	62	4	17
CH ₄	11	2	<0.1	—	73	21
H ₂	39	37	32	28	23	55
Temperature of exit gas (°C)	540	980	1400	1500	first stage 340 second stage 870	800
Operating pressure (atm)	25-30	1	1	1	70-80	10
Gasification efficiency $\eta_{CH_4}(\%)$	69	60	54	52	70	63

13) たとえば、資源協会編：石炭資源とその利用技術、(1977)、283、産業技術センター。

14) たとえば、大内公耳、真田雄三共編：石炭エネルギー読本、(1982)、164、オーム社。

c, d を決め、これから x と y を決定した。粗ガスは、近似的に $\text{CO}_2, \text{CO}, \text{CH}_4, \text{H}_2$ だけで構成されるとし、Table 2 に示した¹⁰⁾¹¹⁾¹⁵⁾¹⁶⁾。それぞれのガス濃度 (mol %) を A, B, D, E で示すと、式 (9) は式 (12) となる。

$$\begin{aligned} \text{CH}_a + \left(\frac{2A+B-2D}{2(A+B+D)} - \frac{E}{2(100-E)} + \frac{\alpha}{4} \right) \text{O}_2 + \left(\frac{2D}{A+B+D} + \frac{E}{100-E} - \frac{\alpha}{2} \right) \text{H}_2\text{O} \\ = \frac{A}{A+B+D} \text{CO}_2 + \frac{B}{A+B+D} \text{CO} + \frac{D}{A+B+D} \text{CH}_4 + \frac{E}{100-E} \text{H}_2 \end{aligned} \quad (12)$$

式 (12) で生成する CO を式 (13), (14) の Shift 反応, メタネーション反応で使用し、式 (12) で生成される H_2 と式 (13) で生成される H_2 を式 (14) で使用し、 CH_4 を製造する。

$$\beta \text{CO} + \beta \text{H}_2\text{O} = \beta \text{H}_2 + \beta \text{CO}_2 \quad (13)$$

$$\left(\frac{B}{A+B+D} - \beta \right) \text{CO} + 3 \left(\frac{B}{A+B+D} - \beta \right) \text{H}_2 = \left(\frac{D}{A+B+D} - \beta \right) \text{CH}_4 + \left(\frac{B}{A+B+D} - \beta \right) \text{H}_2\text{O} \quad (14)$$

β は最終的に H_2 が全部消費されるという条件から、次の式 (15) で表わされる。

$$\beta = \left(\frac{3B}{A+B+D} - \frac{E}{100-E} \right) / 4 \quad (15)$$

式 (12)~(14) を合せ、総括の反応を考えれば、式 (16) となる。

$$\begin{aligned} \text{CH}_a + \left\{ \frac{2A+B-2D}{2(A+B+D)} - \frac{E}{2(100-E)} + \frac{\alpha}{4} \right\} \text{O}_2 + \left\{ \frac{4D+B}{2(A+B+D)} + \frac{E}{2(100-E)} - \frac{\alpha}{2} \right\} \text{H}_2\text{O} \\ = \left\{ \frac{4A+3B}{4(A+B+D)} - \frac{E}{4(100-E)} \right\} \text{CO}_2 + \left\{ \frac{B+4D}{4(A+B+D)} + \frac{E}{4(100-E)} \right\} \text{CH}_4 \end{aligned} \quad (16)$$

メタンガス化効率は式 (11) の CH_4 の生成量を基準とし、式 (16) と (11) の CH_4 の係数の比をとることにより次式で定義される。

$$\eta_{\text{CH}_4} = \left\{ \frac{B+4D}{4(A+B+D)} + \frac{E}{4(100-E)} \right\} / \frac{4+\alpha}{8} \quad (17)$$

Lurgi 法, Winkler 法, Koppers-Totzek 法および住友金属式溶鉄ガス化法 (CGS)^{10)~12)} のガス化炉内の反応は基本的に式 (12) で表わされる。操業温度の低い Lurgi 法では、SNG の製造を目指す場合が多いが、他の三法は、操業温度が高く、むしろ合成ガス製造を目的にする場合が多いので、この場合は式 (13) と (14) は仮想的な反応となる。

Fig. 4 の (i) に Lurgi 法を例にとり、反応物質の流れを示したが、他の 3 法も同様である。以上の方法は反応形式も単純であるが、次の (ii), (iii) で述べる CH_4 を効率良く得る目的で最近開発中の方法は、Fig. 4 の (ii), (iii) にも示すように、反応物質の流れも複雑である。

炭種の違いによる η_{CH_4} は、 $\alpha=0.8$ の場合と比較し、 $\alpha=1.1$ で η_{CH_4} は 0.94 倍と小さくなり、炭化度の低い石炭の方が η_{CH_4} は小さな値になる。Table 2 には瀝青炭 ($\alpha=0.8$) の場合を想定し、式 (17) による計算結果を示した。

15) Pitt, G. J.; Millward, G. R.: *Coal and Modern Coal Processing*, (1979), 157, Academic Press.

16) Pitt, G. J.; Millward, G. R.: 文献15), 140.

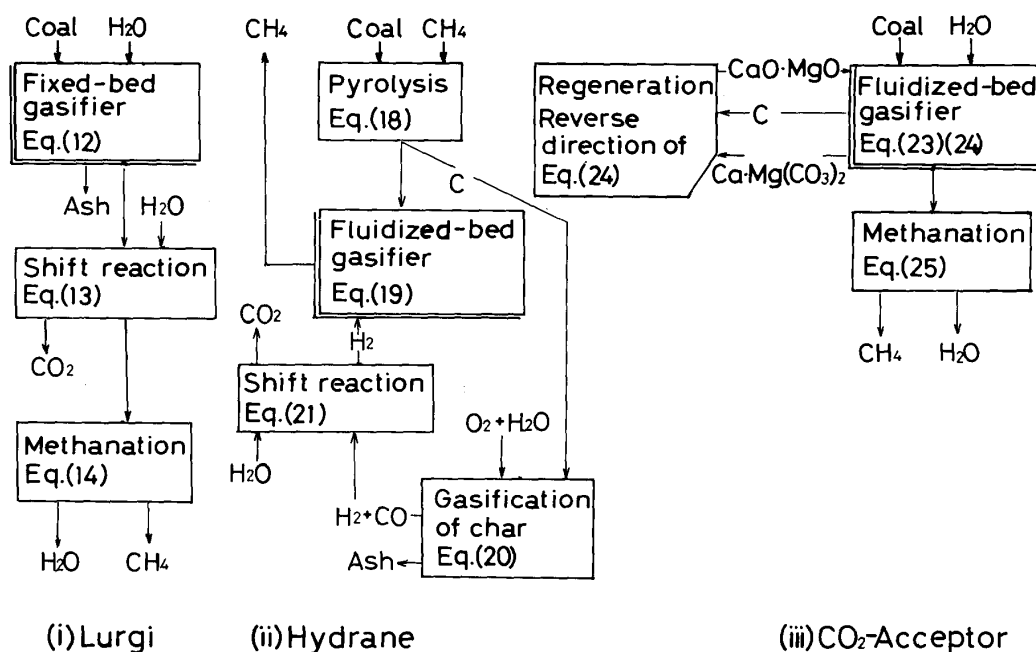


Fig. 4 Simplified flow diagram of various gasification processes.

3.2 Hydrane 法

米国の Bureau of Mines (BM: 鉱山局) が開発したプロセスで、式 (2) の水添ガス化に重点を置き、SNG の製造を目的としている。現在、パイロットプラントを使つての試験段階であり、今後の研究開発に期待が持たれている。まず石炭を希薄相内に落下させ、熱分解 [式 (18)] を行い、その後流動層内で水添ガス化 [式 (19)] を行う。

$$(\text{CH}_{0.8}) = \frac{13}{100} \text{CH}_4 + \frac{13}{100} \text{H}_2 + \frac{87}{100} \text{C} + 0.7 \text{kcal} \quad (18)$$

$$\frac{29}{100} \text{C} + \frac{29}{50} \text{H}_2 = \frac{29}{100} \text{CH}_4 + 5.2 \text{kcal} \quad (19)$$

式 (18) は式 (1-1) と (1-2) を組み合せた。ここで式 (19) の水添に必要な水素は、式 (18) のチャーのうち式 (19) で消費された残りを部分酸化 [式 (20)] およびシフト反応 [式 (21)] で得る。

$$\frac{29}{50} \text{C} + \frac{29}{100} \text{O}_2 + \frac{29}{100} \text{H}_2\text{O} = \frac{29}{100} \text{CO} + \frac{29}{100} \text{H}_2 + \frac{29}{100} \text{CO}_2 + 18.2 \text{kcal} \quad (20)$$

$$\frac{29}{100} \text{CO} + \frac{29}{100} \text{H}_2\text{O} = \frac{29}{100} \text{H}_2 + \frac{29}{100} \text{CO}_2 + 2.8 \text{kcal} \quad (21)$$

ここで各反応式の係数は、Table 2 に示す粗ガス組成および各原子の収支関係から算出される。以上 (18)~(21) を加え合せれば、

$$(\text{CH}_{0.8}) + \frac{29}{50} \text{H}_2\text{O} + \frac{29}{100} \text{O}_2 = \frac{21}{50} \text{CH}_4 + \frac{13}{100} \text{H}_2 + \frac{29}{100} \text{CO}_2 + 26.9 \text{kcal} \quad (22)$$

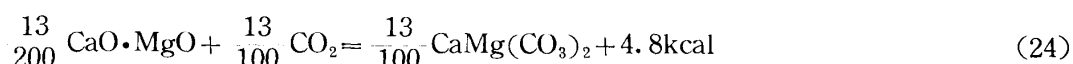
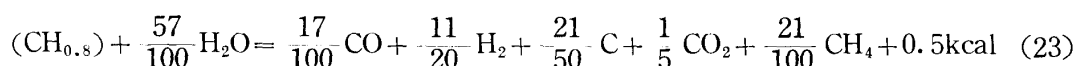
となり、 $\eta_{\text{CH}_4} = \left(\frac{21}{50} \div \frac{3}{5} \right) \times 100 = 70\%$ となる。

3.3 CO₂-Acceptor 法

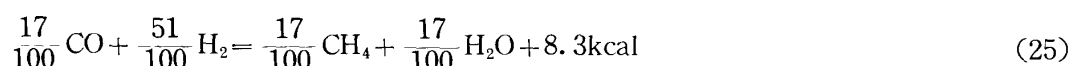
米国の Consolidation Coal Co. が開発しているプロセスである。式 (3) の水蒸気改質に重

点を置いた方法で、SNGの製造を目的としており、現在パイロットプラントを使つての試験段階である。一般に水蒸気改質を主反応とする場合、大きな吸熱反応を式(4)または(5)の反応熱で補償するために、 O_2 を導入する。したがって、 CO_2 が増加し、メタンガス化効率が低下する。しかしこの方法はガス化反応器に高温に焼成したドロマイトを送り込み、 CO_2 と焼成ドロマイトとの反応〔式(24)〕により熱の供給と CO_2 の吸収を行う。生成したドロマイトは別の再生炉で式(24)の逆反応により、再び焼成ドロマイトに戻り再使用される。再生炉におけるドロマイトの分解、加熱に必要な熱は、ガス化炉で生成されるチャーの燃焼により供給される。このように熱媒体を使用し、ガス化炉への O_2 あるいは空気の導入を避ける方法を2床循環法と呼ぶ。

ガス化炉内での反応は次の式(23)と(24)を合せたものになる。



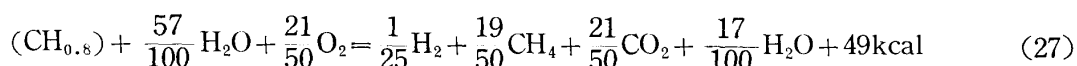
この方法の特徴としては、モル比で $H_2/CO=3.2$ のガスが生成されるためにシフト反応を必要とせず、直ちに式(25)のメタネーション反応を行う。



またドロマイト焼成炉中では



の反応が起こり、全体としては式(24)の逆反応も加わるので次の式(27)が成立する。



式(23)と(24)の反応の係数は粗ガス組成と各原子の収支関係から算出した。また式(27)から $\eta_{CH_4} = \left(\frac{19}{50} \div \frac{3}{5}\right) \times 100 = 63\%$ となる。

4. 考 察

以上3.1～3.3の結果を粗ガス組成および出口ガス温度と合わせ、Table 2に示した。この中で3.1のガス化法を比較すれば、出口ガス温度が高くなるほど、粗ガス組成で CH_4 、 CO_2 が減少し、 CO の割合が増す。これは水素の割合が減少することを除き、2.2で述べた平衡論による結果と傾向は一致する。また温度が高くなれば、 η_{CH_4} は減少する。これは高温を維持するために、 O_2 を使用し、このために CO_2 が増すことに起因する。Hydrane法や CO_2 -Acceptor法は CH_4 の高回収率を得ることを目的にした方法であり、当然 η_{CH_4} は大きい。従来のLurgi法もこれに匹敵する η_{CH_4} を有する。しかしこのメタンガス化効率で考える限り、Winkler法、K-T法、CGS法はメタン製造には適さないと考えられる。

5. 結 び

石炭ガス化方式には様々な種類があり、それぞれの目的、反応は異なる。本稿ではそれらの基礎的事項について、いくつかの文献、成書を参考にし、化学反応を主体に解説を試みた。次に各種ガス化プロセスが CH_4 の製造を目的にした場合を想定し、 CH_4 の有効ガス化率(メタンガス化効率)を粗ガス組成のデーターから求め、各プロセスのメタン製造効率の簡単な比較を行なった。